

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001658
(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

C09J161/06
C09J163/00
// C08G 59/62

(21)Application number : 10-166518

(71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 15.06.1998

(72)Inventor : FUKAZAWA KIYOBUMI

(54) VULCANIZED ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition capable of adhering in a wide range of curing temperatures in a short time, exhibiting an excellent thermal aging resistance, and useful for adhering metals to rubbers, etc., by using the organic solvent solution of a novolak type phenolic resin, a resol type phenolic resin and a specific epoxy resin.

SOLUTION: This vulcanized adhesive composition comprises an organic solvent solution obtained by dissolving (A) a novolak type phenolic resin as an adhesive component, (B) a resol type phenolic resin as a curing agent, and (C) a bisphenol A type epoxy resin (for example, the epoxy resin which is liquid at 25° C and has an epoxy equivalent of 180-2,700 or the epoxy resin which is solid and has a softening point of $\leq 150^{\circ}$ C and an epoxy equivalent of 180-2,700) in (D) an organic solvent such as a ketone or an alcohol in a solid content concentration of, for example, 5-20 wt.%. The composition preferably comprises 100 pts.wt. of the component A and 10-100 pts.wt. of the component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-1658

(P2000-1658A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 9 J 161/06		C 0 9 J 161/06	4 J 0 3 6
163/00		163/00	4 J 0 4 0
// C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-166518

(22)出願日 平成10年6月15日(1998.6.15)

(71)出願人 000004385

エヌオーケー株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72)発明者 深澤 清文

神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌ

オーケー株式会社内

(74)代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫

Fターム(参考) 4J036 AD08 DC41 DC45 FB07 JA06

4J040 EB051 EB052 EC062 HB09

HB19 HC24 JA02 JB02 KA16

KA23 MA02 MA12 PA12

(54)【発明の名称】 加硫接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 ノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とし、これにレゾール型フェノール樹脂を硬化剤として添加した加硫接着剤組成物であって、その耐熱老化性を改善したものを提供する。

【解決手段】 ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂の有機溶媒溶液よりなる加硫接着剤組成物。この加硫接着剤組成物は、金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に好適に用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂の有機溶媒溶液よりなる加硫接着剤組成物。

【請求項2】 金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に用いられる加硫接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、加硫接着剤組成物に関する。更に詳しくは、金属とNBRまたはアクリル

10

【0002】

【従来の技術】 金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着などに、フェノールやp-置換フェノールから導かれたノボラック型フェノール樹脂を主成分とし、これにキサメチレンテトラミンを硬化剤として添加した加硫接着剤組成物などが用いられている。しかしながら、この

20

【0003】 (1)ヘキサメチレンテトラミンのガスが発生し、焼付炉内を汚染する

(2)硬化皮膜が着色する

(3)有効期限が短い

(4)他の接着剤塗布金具に付着すると、接着不良の原因となる

そこで、本発明者等は先に、金属とNBRまたはアクリルゴムとの加硫接着に用いられる、ノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とする加硫接着剤組成物であって、ヘキサメチレンテトラミンを硬化剤として使用しないものとして、m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物から得られたノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とし、これにレゾール型フェノール樹脂を硬化剤として添加した加硫接着剤組成物を提案している(特開平10-121020号公報)。

30

【0004】 ここで提案された加硫接着剤組成物は、約100~200℃の広範囲の焼付温度での接着が可能であり、しかもその際の焼付は約3~5分間程度の短時間で十分であるという効果を奏するものの、これを約100℃以上の高温雰囲気中に長時間放置したときの耐熱老化性の点

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ノボラック型フェノール樹脂を接着性成分とし、これにレゾール型フェノール樹脂を硬化剤として添加した加硫接着剤組成物であって、その耐熱老化性を改善したものを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 かかる本発明の目的は、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹

50

脂およびビスフェノールA型エポキシ樹脂の有機溶媒溶液よりなる加硫接着剤組成物によって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明に係る加硫接着剤組成物の接着性成分として用いられるノボラック型フェノール樹脂は、前記の如きm-クレゾールとp-クレゾールとの混合物から得られるノボラック型フェノール樹脂に限定されず、一般のフェノール類とホルムアルデヒドとを約0.1~1.0のモル比で、塩酸、しゅう酸等の酸性触媒の存在下で反応させることによって得られたものであり、フェノール類としては、例えばフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物、p-第3ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、ビスフェノールA等のフェノール性水酸基に対してo-および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するものであれば任意のものを用いることができる。

【0008】 また、このようなノボラック型フェノール樹脂の硬化剤として用いられるレゾール型フェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドとを塩基性触媒(アルカリ金属、マグネシウムの水酸化物等)の存在下で反応させることによって得られるが、その際のフェノール類としては、例えばフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾールとp-クレゾールとの混合物、p-第3ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、ビスフェノールA等のフェノール性水酸基に対してo-および/またはp-位に2個または3個の置換可能な核水素原子を有するものであれば任意のものを用いることができる。

【0009】 ノボラック型フェノール樹脂とその硬化剤としてのレゾール型フェノール樹脂とは、前者の100重量部に対して、後者が約10~100重量部、好ましくは約20~40重量部の割合で用いられる。レゾール型フェノール樹脂の割合がこれ以下では、ノボラック型フェノール樹脂の硬化が十分に行われず、一方これ以上の割合で用いられると、ゴムとの相溶性が悪くなる。

【0010】 本発明の加硫接着剤組成物中には、その耐熱老化性を改善させるために、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が更に添加して用いられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が約180~2700であって、室温条件下(25℃)で液状ないし軟化点が約150℃以下の固形のもので、フェノール樹脂合計量100重量部当り液状樹脂の場合には約1~10重量部、また固形樹脂の場合には約10~30重量部の割合で用いられる。用いられるビスフェノールA型エポキシ樹脂の割合が多い程耐熱性は向上するが、耐不凍液性などが求められる場合その性質が低下する傾向にある。

【0011】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂が用いられた場合、これとフェノール樹脂との間の反応は、触媒の不存在下においても、約100℃以上に加熱することにより進行するが、一般には2-メチルイミダゾール、2-エ

チル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリン-(1)]-エチル s-トリアジン等のイミダゾール化合物が硬化触媒として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に対して約4重量%以下の割合で用いられ、これ以上の割合で用いると接着剤の経時的安定性が低下するようになる。

【0012】これらのフェノール樹脂類およびビスフェノールA型エポキシ樹脂は、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類が一般に用いられる有機溶媒中に、約5~20重量%

(配合例I)

活性塩素含有アクリルゴム	100重量部
HAFカーボンブラック	70 "
粉末状シリカ	5 "
マイクロクリスタリンワックス	2 "

(大内新興化学製品サンノック)

ステアリン酸	1 "
4,4'-ビス(2,2'-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンイオウ	2 "
イオウ	0.3 "
ステアリン酸ナトリウム	3.5 "

(配合例II)

NBR(日本ゼオン製品ニポールDN206; 中高ニトリル)	100重量部
FEFカーボンブラック	40 "
シリカ粉末	20 "
酸化亜鉛	5 "
ステアリン酸	1 "
ジオクチルフタレート	5 "
2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン	1 "
トリアリルイソシアヌレート(70%)	0.8 "

(配合例III)

NBR(日本ゼオン製品ニポール1001; 高ニトリル)	100重量部
FEFカーボンブラック	40 "
シリカ粉末	20 "
酸化亜鉛	5 "
ステアリン酸	1 "
老化防止剤(住友化学製品アンチゲンAS)	1 "
イオウ	0.8 "
加硫促進剤(テトラメチルチウラムジスルフィド)	2.5 "
加硫促進剤	2 "

(N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)

(配合例IV)

エポキシ基含有アクリルゴム	100重量部
HAFカーボンブラック	10 "
粉末状シリカ	15 "
マイクロクリスタリンワックス(サンノック)	2 "
ステアリン酸	1 "
老化防止剤(大内新興化学製品ノクラックホワイト)	2 "
ジチオカルバミン酸亜鉛	3 "

の固型分濃度で溶解させた有機溶媒溶液として調製されて用いられる。

【0013】このような有機溶媒溶液よりなる加硫接着剤組成物を用いての加硫接着は、軟鋼、ステンレスチール、アルミニウム、アルミニウムダイキャスト等の金属上にこれを塗布し、室温下で風乾させた後、約100~200℃で約5~10分間程度の乾燥を行い、そこに未加硫のNBR配合物またはアクリルゴム配合物を接合させ、約180~200℃で加圧加硫させることによって行われる。

【0014】未加硫のNBR配合物またはアクリルゴム配合物としては、例えば次のようなものが用いられる。

【0015】

【発明の効果】本発明に係る加硫接着剤組成物は、約100～200℃の広範囲の焼付温度での接着が可能であり、しかもその際の焼付は約3～5分間程度の短時間で十分であるという特性を十分に保持しつつ、例えば約100℃以上*

*といった高温雰囲気中に長時間放置した場合にも、その接着性が損われるようなことは殆んどない。

【0016】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0017】

実施例1

ノボラック型フェノール樹脂 (群栄化学製品レチトップPSF-2803)	100重量部
レゾール型フェノール樹脂 (同社製品レチトップPL-2208、固形分63%)	42 "
ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (旭チバ製品アラルダイトAER260)	7 "
メチルエチルケトン	1520 "

【0018】

実施例2

ノボラック型フェノール樹脂 (群栄化学製品レチトップPSF-2803)	100重量部
レゾール型フェノール樹脂 (同社製品レチトップPL-2208、固形分63%)	53 "
固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (旭チバ製品アラルダイトAER6094)	33 "
メチルエチルケトン	1894 "

【0019】

実施例3

ノボラック型フェノール樹脂 (大日本インキ化学製品フェノライトKA-1053L、固形分40%)	100重量部
レゾール型フェノール樹脂 (同社製品フェノライト5900、固形分60%)	20 "
固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (旭チバ製品アラルダイトAER6094)	9 "
メチルエチルケトン	634 "

【0020】以上の各成分からなる実施例1～3の加硫接着剤組成物を、リン酸亜鉛処理した軟鋼板上に塗布し、室温条件下に10分間放置して風乾させた後、150℃の焼付温度で10分間の焼付処理が行われた。

【0021】これらの加硫接着剤焼付軟鋼板に、前記配合例IまたはIIの未加硫ゴムコンパウンドを接合させ、アクリルゴムについては180℃、4分間の、またNBRに

については200℃、3分間の加圧加硫が行われた。得られた接着物について、90°剥離試験による接着強度およびゴム残り面積率の測定が行われた。こうした高温放置時間0時間のデーターと共に、アクリルゴムについては150℃の、またNBRについては100℃のギアオープン中に放置し、各放置時間毎に同様の測定を行った。

【0022】

比較例1

市販ヘキサメチレンテトラミン硬化フェノール系
加硫接着剤(モートン・インターナショナル製品)

シクソン715A(フェノール樹脂)	97重量部
シクソン715B(硬化剤+顔料)	3 "
メチルエチルケトン	470 "

【0023】

比較例2

ノボラック型フェノール樹脂 (群栄化学製品レチトップPSF-2803)	70重量部
レゾール型フェノール樹脂 (同社製品レチトップPL-2208、固形分63%)	48 "

【0024】比較例1～2の加硫接着剤組成物を用いての軟鋼板上への塗布、焼付けおよびそれについての測定が、実施例1～3と同様に行われた。

【0025】以上の各実施例および比較例における測定結果は、次の表に示される。

表

加硫 接着剤	高温放置 時間(hrs)	配合例I		配合例II	
		剥離力(KN/m)	残り面積率(%)	剥離力(KN/m)	残り面積率(%)
実施例1	0	4.4	100	8.5	100
	70	5.8	100	8.7	100
	140	6.0	100	8.8	100
	280	6.0	100	8.8	100
	500	6.0	90	8.8	100
実施例2	0	4.4	100	8.5	100
	70	5.8	100	8.6	100
	140	6.1	100	8.8	100
	280	6.0	100	8.8	100
	500	6.0	100	8.8	100
実施例3	0	4.5	100	8.5	100
	70	6.0	100	8.7	100
	140	6.0	100	8.8	100
	280	6.1	90	8.8	100
	500	5.9	80	8.8	100
比較例1	0	4.4	100	8.5	100
	70	5.5	60	8.7	100
	140	4.0	20	7.6	90
	280	2.2	0	5.9	60
	500	2.0	0	8.8	20
比較例2	0	4.4	100	8.5	100
	70	5.9	100	8.7	100
	140	5.8	90	8.8	100
	280	4.5	40	7.2	80
	500	2.8	10	5.8	50